



En  
3743

Docket No.: 1291-0183P  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Staffan JONSSON et al.

Application No.: 09/863,406

Confirmation No.: 9183

Filed: May 24, 2001

Art Unit: 3743

For: A CHEMICAL HEAT PUMP USING A SOLID  
SUBSTANCE

Examiner: T. V. Duong

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

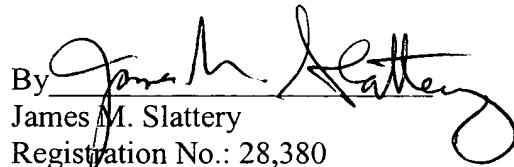
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Sweden	9804034-8	11/24/98

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: August 1, 2005

Respectfully submitted,

By   
James M. Slattery  
Registration No.: 28,380  
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP  
8110 Gatehouse Rd  
Suite 100 East  
P.O. Box 747  
Falls Church, Virginia 22040-0747  
(703) 205-8000  
Attorneys for Applicant

**Intyg  
Certificate**



*Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.*

*This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.*

(71) *Sökande* Climatewell AB, Hägersten SE  
*Applicant (s)*

(21) *Patentansökningsnummer* 9804034-8  
*Patent application number*

(86) *Ingivningsdatum* 1998-11-24  
*Date of filing*

Stockholm, 2005-07-04

*För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office*

*Hjördis Segerlund*  
Hjördis Segerlund

*Avgift  
Fee* 170:-

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

46 8 4620640

Int. t Patent- och reg.verket

SEL 40590

1998-11-24

doc: SEL/kvp

Hungarpatent Kassa

SunCool AB

Uppfinnare: Staffan Jonsson, Ray Olsson, Mona Kårebring-Olsson

KEMISK VÄRMEPUMP MED FAST SUBSTANS

Ink. t. Patent- och reg.verket

1 1998-11-24

Huvudforsen Kassan

## TEKNISKT OMRÅDE

Föreliggande uppfinning avser en kemisk värmepump, ett förfarande för dess tillverkning, samt system utförda med en sådan kemisk värmepump.

## UPPFINNINGENS BAKGRUND

Principen för den kemiska värmepumpens funktion är välkänd, se exempelvis U.S. patenten 5,440,889, 5,056,591, 4,993,239, 4,754,805 och den publicerade internationella patentansökningen WO 94/21973. Orsaken till bristen på kommersiella produkter och praktiska lösningar står att finna dels i den kemiska processen i en kemisk värmepump, dels det tekniska, praktiska utförandet av värmepumpen. Det finns en svårighet att finna lämpliga substanser, vilken kan jämföras med motsvarande förhållande för elektrokemiska celler. Det finns för övrigt en stor analogi mellan en kemisk värmepump (= kemiskt värmebatteri) och en elektrokemisk cell. Vidare är den mekaniska konstruktionen och dess samspel med substansen en viktig faktor i den kemiska processen i en värmepump för att processen i värmepumpen skall kunna fungera på avsett sätt. För att den kemiska processen skall fungera tillfredsställande under mycket lång tid krävs vidare ett system, som är mycket tätt. Ytterst små mängder främmande gaser förmår att helt stoppa processen i ett system använt som kemisk värmepump. Detta är speciellt viktigt, när en vätska med lågt ångtryck såsom t ex vatten används. Kravet på tätthet för ett helt slutet system motsvarar de krav, som ställs inom högvakuumteknik. Samtliga delar i systemet måste sålunda läcktestas med helium till ett tätthetskrav av  $10^{-10}$  mbar/l.s.

I en kemisk värmepump finns sålunda en aktiv substans, vilken utför själva processen i värmepumpen och vilken arbetar tillsammans med ett flyktigt medium, som vanligen utgörs av en dipolär vätska, i de flesta fall vatten. Ett flertal sådana substanser har föreslagits för användning tillsammans med vatten, se exempelvis ovan kortfattat nämnda patent och patentansöknan. Typiska substanser innefattar exempelvis kalciumklorid, magnesiumklorid, lithiumklorid och natriumsulfid. Kyleffekten i ett kylningsssystem innefattande en kemisk värmepump bestäms av systemets fysiska utformning. Överföringen av energi mellan substansen och den i systemet ingående värmeväxlaren är i ett system med fast substans betydligt minskad jämfört med om substansen vore vätskeformig. Kyleffekten bestäms primärt av substansskiktets tjocklek på värmeväxlarytorna och av gastillgängligheten mot dessa substansytor, dvs hur väl den flyktiga vätskan dels kan avgå från den aktiva substansen, dels hur väl den i förångat tillstånd kan absorberas av den aktiva substansen.

Den inre funktionen hos en kemisk värmepump bestäms av ett komplext samspel mellan kemisk reaktionskinetik mellan aktiv substans och flyktig vätska, diffusion av den flyktiga vätskan i den aktiva substansen och värmetransport i den fasta substansens reaktordel, vilka faktorer också är starkt beroende av värmepumpens geometriska utformning och mekaniska konstruktion. Speciellt interaktionen mellan diffusion och värmceledning har stor betydelse, för att reaktorn skall fungera vid höga effektoromsättningar utan att

1998-11-24

2

Herrn  
Herrn  
Kvinnan  
Kvinnan

obalans med påföljande stopp i reaktionen, en självstrympning, uppträder vid urladdning, dvs vid absorption i den aktiva substansen av ånga av den flyktiga vätskan, skall inträffa.

I det ovan nämnda U.S. patentet 5,440,899 för De Beijer et al. visas en värmepump med en värmeeackumulator i form av en cylindrisk kammare och ett därunder placerat utrymme för evaporator/kondensor åtskilda av en mellanvägg. I ackumulatordelen finns i ett utförande en ytförstorande och värmceledande struktur utförd som en i som skruv lindad rektangulär lindning av metalltråd. I ackumulatordelen och evaporatorn/kondensorn finns värmeväxlare. På insidan av evaporator/kondensordelen finns stödelement täckta med kapillärsugande väv. I ackumulatordelen i utrymmena mellan delarna av den skruvformade flänsen anbringas ett fibröst material, i det föredragna fallet en blandning av cellulosa och grafit, vilket sedan får absorbera natriumsulfid. I blandningen finns grafiten med för att förbättra värmceledningsegenskaperna. Plastskivor kan finnas tidigare anordnade i ackumulatordelen, vilka avlägsnas efter införande av blandningen, så att hålrum för blandningens expansion bildas. Natriumsulfiden anbringas allmänt vid förhöjd temperatur i sin mest hydratiserade form såsom  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , dvs i smält form, och absorberas av blandningen och natriumsulfidkristaller bildas sedan genom kyling. Dessa kristaller binds vid flänsen i ackumulatorn genom det fibrösa materialet.

Vid användning av natriumsulfid i en ackumulator finns således för det första ett problem förknippat med natriumsulfidens vidhäftning mot de värmeväxlande ytorna, så att utan en fiberarmering enligt ovan kan efter ett antal cykler små spalter uppstå mellan skiktet av natriumsulfid och den yta, till och från vilken varme föras resp. bortföras från resp. till natriumsulfiden. Dessutom finns ett andra problem förknippat med att på lång sikt andra gaser kan bildas, s k restgas, se nedan.

#### REDOGÖRELSE FÖR UPPFINNINGEN

25 Det är ett ändamål med uppfinningen att anvisa en kemisk värmepump, som kan användas för drift med hjälp av solenergi.

Det är ett ytterligare ändamål med uppfinningen att anvisa en kemisk värmepump, som är i stånd att utföra ett stort antal cykler med uppladdning och urladdning utan försämring av prestanda.

30 Det är ett ytterligare ändamål med uppfinningen att anvisa värmeväxlarelement för en kemisk värmepump, som har effektiv översöring av varme mellan värmceledande delar av elementet och en aktiv substans och som medger, att den aktiv substansen kan anbringas på värmceledande delar på sådant sätt, att substansen effektivt kan växelverka med en gasfas av en flyktig vätska.

35 För att en kemisk värmepump skall fungera i praktiken, måste den aktiva substansen, vilken utför själva processen i värmepumpen, dvs absorption och avgivande av ett sorbat, uppfylla åtminstone följande kriterier:

1. Substansen måste ha ett lämpligt  $\Delta T$ , där  $\Delta T$  är den temperaturskillnad, som vid tryckjämvikt råder mellan substans och den flyktiga, dipolära vätskan i kondensor/evapo-

46 8 4620640

Ink. t Patent- och reg.verket

1998-11-24

3

Huvudforsen Kassan

rator. Ett lämpligt  $\Delta T$  för system med vatten/vattenånga ligger i området 20 - 40°C, se diskussionen nedan.

2. Substansen bör helst reagera med gasen, dvs ångfasen av den flyktiga vätskan, vid en och samma fasövergång med konstant  $\Delta T$  eller åtminstone vid fasövergångar med nära varandra liggande  $\Delta T$ .

3. Substansen måste vid alla tillfällen under processens förlopp förbli i fast tillstånd, dvs ha en lämplig smältpunkt i förhållande till processtemperaturerna.

4. Substansen får ej sublimera.

5. Substansen måste vara kemiskt stabil och klara långvarig drift.

6. Substansen får ej avge andra gasformiga biprodukter än den flyktiga vätskan i gasform.

7. Substansen måste vara mekaniskt stabil och inte ändra struktur med tiden eller uppvisa betydande förändringar av sin yttre form, när den upptar och avger gas.

8. Substansen måste ha hög reaktionsförmåga med den flyktiga vätskans gasfas och bibehålla den höga reaktionsförmågan i tiden under så många cykler som möjligt.

9. Substansen måste ha ett högt energiinnehåll räknat som förångningsenergi på kondensor/evaporatorsidan per volym substans.

10. Substansen måste kunna anbringas på värmeväxlarytor och ej ha benägenhet att lossna från dessa, dvs vara fast anbragt på ytorna, vilket kan uppnås om substansen kan slamas upp i vatten för erhållande av en slurry, se diskussionen nedan.

11. Substansen bör ej vara korrosiv, brandfarlig eller på annat sätt utgöra ett problem för exempelvis miljön eller en operatör.

12. Substansen får inte vara alltför dyr att anskaffa eller framställa.

Hur den under punkt 1 nämnda storheten  $\Delta T$  definieras visas i diagrammet i fig. 6.

Här visas ångtrycket som funktion av temperaturen för rent vatten och för ett typiskt salt MeX med kristallvatten. Enligt ovan anger temperaturskillnaden  $\Delta T$  skillnaden mellan temperaturen hos en saltmängd och temperaturen hos en vattenmängd, när en adiabatisk process innehållande att saltmängden upptar vattenånga fortlöper. Såsom framgår av diagrammet är  $\Delta T$  tämligen konstant vid tryck omkring atmosfärstrycket.

30 Kriteriet 1 är speciellt avgörande vid konstruktion av en kemisk värmepump avsedd för soldriven luftkonditionering. Under laddningsfasen, vilken infaller under dagtid, kan utomhustemperaturen vara mycket hög. Då kondensor/evaporatorn företrädesvis kommer att kylas med ett vätskeflöde från en luftvärmeväxlare ansluten till luftkonditioneringssystemet, kommer den aktuella utomhustemperaturen att begränsa kondenseringstemperaturen. Vid en tänkt laddningstemperatur hos substansen maximerad till ca 90°C begränsas således även substansens möjliga  $\Delta T$  värde.

Med hänsyn taget till att ca 10°C måste reserveras som effektdrivande temperaturdifferens på såväl substanssidan som vid kondensor/evaporatorsidan, kvarstår vid en utomhustemperatur av 40°C endast 30°C till substansens  $\Delta T$ . De valda substanserna bör

46 8 4620640

Int. &amp; Patent- och reg.verket

1998-11-24

4

Myndigheten Kassan

således begränsas till att endast omfatta substanser med  $\Delta T$  mellan 20°C och 40°C. Kriteriet 1 måste likaså tillfredsställas vid de aktuella omständigheter, som föreligger vid systemets urladdning. Vid en urladdning, vilken för tillämpningen med soldriven luftkonditionering företrädesvis är tänkt att ske nattetid, begränsas systemets genererade lägsta kyltemperatur av substansens temperatur vid urladdning, vilken likaledes bestäms av vätskeflödet från luftkonditioneringssystemets luftvärmeväxlare. Om denna temperatur exempelvis är 30°C och 5°C måste reserveras på såväl substanssidan som kondensor/evaporatorsidan som effektdrivande temperaturdifferens (effekten vid urladdning är lägre på grund av längre tidscykel) och kylvattnet till rumskylarna skall hålla 10°C, krävs att substansen har ett  $\Delta T$  av 30°C. Vissa substanser såsom LiOH och Ba(OH)<sub>2</sub> har dock den stora fördelen att deras  $\Delta T$  minskar vid ökad temperatur och därmed underlättas laddning vid hög temperatur hos kondensorn.

Även kriteriet 3 måste noga beaktas. Många substanser har tillräckligt hög smältpunkt vid den utnyttjade fasövergången eller de utnyttjade fasövergångarna, men får en betydligt lägre smältpunkt vid en följande fasövergång. Om ångtrycket för substansen i mättad lösning ligger tillräckligt lågt för att uppfylla övergången till denna fas någonstans i systemet, kommer substansen att partiellt övergå i vätskefas. Detta är speciellt riskfyllt nära värmeväxlarytorna vid stort effektuttag, eftersom om smältning sker, substansen kan lossna från ytorna.

Kriteriet 4 sorterar också bort vissa tänkbara substanser. Sålunda har oxalsyra (COOH)0-2H<sub>2</sub>O har ett  $\Delta T$  av 30°C och ett relativt stort energiinnehåll men den sublimerar inom det temperaturområdet, inom vilket en soldriven värmepump drivs. Sublimering innebär att substansens eget ångtryck är så lågt, att substansen förflyktigas utan att först smälta. Vid användning i en kemisk värmepump vid de aktuella temperaturerna och tryckken överförs denna syra som ett finfördelat pulver till kondensorn. Härigenom kommer man så småningom inte att ha någon substans kvar i reaktorn. Även borsyra BOOH, som är en i övrigt bra substans lämpad för värmelagring men som har för högt  $\Delta T$  för att kunna användas för den här avsedda tillämpningen för luftkonditionering, sublimerar vid laddning.

I kriteriet 9 innebär uttrycket energiinnehåll den förångningsenergi, som åtgår för förgasningen, när en volymsenhet av substansen absorberar gasfasen av den flyktiga vätskan. Ett högt energiinnehåll är här minst 0,15 kWh/l, helst minst 0,2 kWh/l och företrädesvis minst 0,3 kWh/l.

Ett antal substanser, vilka motsvarar de uppställda kriterierna har tagits fram och testats under realistiska förhållanden. Samtliga substanser är i första hand avsedda för konvertering av värmeenergi till kyla men värme kan i vissa fall erhållas samtidigt som kyla genereras. Substanserna lämpar sig för soldrivna luftkonditioneringsanläggningar samt för kylskåp och kylväskor, vilka kan laddas genom uppvärmning med elektriska motståndselement eller annan valfri energikälla.

1998-11-24

5

Huvudfaren Kassan

Samtliga substanser är avsedda att nyttjas med vatten som arbetande medium. Vatten har hög ångbildningsenergi, är billigt och oskadligt samt ger i de tänkta tillämpningarna en lämplig temperatur på kylningsidan.

Primärt utvalda substanser innehåller

- 5. 1.  $\text{CoCl}_2$  (Koboltklorid) i fasövergången 1 - 2  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 42^\circ\text{C}$  och fasövergången 2 - 6  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ .
- 2.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Bariumhydroxid) i fasövergången 1,5 - 6,5  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ .
- 3.  $\text{LiOH}$  (Litiumhydroxid) i fasövergången 0 - 0,65  $\text{H}_2\text{O}$  och  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ .
- 4.  $\text{SrBr}_2$  (Strontiumbromid) i fasövergången 1 - 6  $\text{H}_2\text{O}$  och  $\Delta T = 35^\circ\text{C}$ .

10 Samtliga dessa substanser lämpar sig synnerligen väl som aktiv kemikalie i en kemisk värmepump för kyländamål.  $\text{SrBr}_2$  har tillräckligt högt  $\Delta T$  för att även kunna producera värme samtidigt som kyla produceras, på en temperaturnivå som exempelvis medger produktion av tappvarmvatten. Substanserna är mycket reaktiva med vattenånga och uppvisar inga svårigheter vare sig vid urladdning eller laddning. Inga påvisbara

15 reaktionshämningar uppstår med tiden som följd av bildade gasformiga spjälkningsprodukter. Inga strukturella förändringar har noterats mellan ett stort antal cyklingar. Substanserna har ett högt energiinnehåll räknat som kylenergi per volym substans. Energiinnehåll är för alla dessa substanser utom  $\text{LiOH}$  ca 0,2 kWh/l vid torr packning och ca 0,3 kWh/l vid torkning med slurrymetoden, se nedan. Litiumhydroxid har ett energiinnehåll

20 av ca 0,15 kWh/l vid torr packning och ca 0,17 kWh/l vid slurrypackning.

Kyleffekten bestäms av systemets utformning. Överföringen av energi mellan substansen och värmeväxlaren är i ett system med fast substans betydligt reducerad jämfört med fallet med en substans i vätskeform. Effekten bestäms primärt av substansskiktets tjocklek på värmeväxlarytorna och av gastillgängligheten mot dessa substansytor. Det är dock möjligt att betydligt öka effekten om tunna och helst synnerligen tunna skikt nyttjas, såsom med en tjocklek av högst omkring 10 mm. Därigenom kan betydligt större flexibilitet uppnås vid anpassningen av substans och teknisk konstruktion till praktiskt användbara tillämpningar.

I en reaktor för en kemisk värmepump, i vilken funktionen optimerats mot snabb laddning, långa urladdningstider och hög effektomsättning, bör både värmceledning och diffusion i den fasta substansen ske i samma riktningsled inom substansen. Med reaktor menas här det kärl, i vilket den aktiva substansen är anbragt och i vilket substansens reaktion med den flyktiga vätskans gasfas försiggår. En förbättring av substansens värmceledning genom integrering av ett i korrekt riktningsled riktat galler, nät, tråd eller veckat band utfört av metall eller av annat lämpligt material bör sålunda understödjas av andra åtgärder, som förbättrar diffusionen i substansens mikrokanaler.

I reaktorn finns en värmeväxlarenhet, som överför värme mellan den aktiva substansen och ett yttre medium. Den kemiska substansen kan integreras med värmeväxlarenheten till att bilda en kompakt enhet, i vilken en värmetransportförbättrande struktur,

46 8 4620640

Ink. i Patent- och reg. verket

1998-11-24

6

Huvudforsen Kassan &gt;

även benämnd värmebärande armering, fäst vid värmeväxlande ytor i värmeväxlarenheten mekaniskt stabilisera substansen till att bilda en kombinerad värmeväxlar-/substansenhet, inom vilken maximal vidhäftning mellan substans och värmeväxlarens yta erhålls, jämför diskussionen ovan av U.S. patent 5,440,899 för De Beijer et al. För att erhålla en sådan s kombinerad enhet slamas den kemiska substansen upp i en avpassad mängd vatten, vilken utgör ett visst överskott utöver substansens mest hydratiserade tillstånd av arbetande molhalter. Den kemiska substansen har dessförinnan genom siktning erhållit en avpassad kornstorleksfördelning och substansen kommer då vid uppslamning i vatten att bilda en önskad slurryliknande blandning. Under omrörning eller helst vibration anbringas denna 10 blandning på värmeväxlande ytor försedda med värmebärande armering i värmeväxlarenheten.

Under ett gradvis minskande av atmosfärtrycket runt området innehållande den på värmeväxlarytorna anbragta slurryliknande substansen samtidigt som en gradvis temperaturökning hos detta område åstadkoms, torkas substansen för att anta tillstånd, som närmare sig dess arbetande molhalt, dvs vatten bringas att avgå från enheten. Denna vakuumtorkningsprocess sker företrädesvis samtidigt, som en gradvis ökande kraft pressar samman detta område och därmed substansen till ett homogen tunt skikt. Därigenom åstadkoms en förbättring av diffusionen i substansens mikrokanaler. Förfarandet att anbringa substansen under helst vibration samt att utföra slutformering genom samtidig gradvis 20 torkning och även pressning av substansen maximerar packningstätheten och därigenom energitätheten i den på värmeväxlarstrukturen anbragta substansen.

I en föredragen geometrisk utformning av värmeväxlarenheten och dess ytor för att kvarhålla substansen, vilken utformning här kallas den plana självbärande reaktorn, kan denna slutformering ske på plats i själva reaktorn under slutsteget vid tillverkningen. 25 Slutformeringens pressmoment genereras från atmosfärtryckets verkan på en yttre inneslutning av substansen, så att väggarna i den yttre inneslutningen genom den självbärande strukturen trycker mot alla substansskikt i reaktorn.

I cirkulära eller cylindriska reaktorer med radellt ställda värmeväxlingsytor, som alltså ligger i axialplan, kan det vara svårt att använda substansskikt, som är tillräckligt tunna över hela sin utsträckning, även om en sådan geometri har uppenbara konstruktionsfördelar. Ett alternativ skulle vara att ha värmeväxlingsytan huvudsakligen liggande i radialplan, dvs i plan vinkelräta mot den cylindriska formens axel, såsom visas med de skruvformade ytorna i det ovan diskuterade U.S. patentet 5,440,899 för De Beijer et al. ,

### 35 FIGURBESKRIVNING

Uppfinningen skall nu beskrivas med hjälp av ej begränsande utföringsexempel i samband med de bifogade ritningarna, i vilka

Fig. 1 är en schematisk bild av en kemisk värmepump,

Fig. 2a är ett tvärsnitt genom en integrerad värmeväxlar-/substansenhet.

1998-11-24

7

Huvudforsen Kassan

Fig. 2b är en perspektivvy av en självbärande ackumulator med flera värmeväxlar-/substansenheter,

Fig. 3a är ett schematiskt tvärsnitt genom en kemisk värmepump med ackumulator och evaporator/kondensor i samma cirkulära förslutning/hölje,

5 Fig. 3b är ett schematiskt tvärsnitt genom en cirkulär substansenhet,

Fig. 3c är en perspektivvy av en del av en cirkulär substansenhet,

Fig. 3d visar en detalj av en cirkulär substansenhet,

Fig. 4 är en schematisk bild av en kemisk värmepump i ett luftkonditioneringssystem,

10 Fig. 5 är ett tvärsnitt genom en kemisk värmepump använd som kylelement i en kylbox, och

Fig. 6 är diagram, som visar vattens och ett metallsalts ångtryck som funktion av temperaturen.

#### FÖREDRAGEN UTFÖRINGSFORM

15 I fig. 1 visas schematiskt en kemisk värmepump för produktion av kyla eller värme. Den visade kemiska värmepumpen består av en första behållare 1 eller ackumulator innehållande en substans 2, vilken kan exotermiskt absorbera och endotermiskt desorbera ett sorbat, vanligen vatten. Den första behållaren 1 är ihopkopplad med en andra behållare 3, även benämnd kondensor/evaporator, via en fast gasförbindelse 4 i form av ett rör 20 anslutet med sina ändar vid översidan av behållarna. Den andra behållaren 3 fungerar som kondensor för kondensering av gasformigt sorbat 6 till vätskeformigt sorbat 5 under endotermisk desorbering från den fasta substansen 2 i den första behållaren 1 samt som evaporator av vätskeformigt sorbat 5 till gasformigt sorbat 6 under exotermisk absorption av sorbat i den fasta substansen 2 i den första behållaren 1.

25 Systemet, dvs de med varandra i fluidförbindelse stående inre utrymmena i de första och andra behållarna 1, 3 och gasledningen 4, är helt gastätt och evakuerat från alla andra gaser än den i den kemiska processen verksamma gasen 6, som vanligen är vattenånga. Substansen 2 i ackumulatoren 1 står i direkt kontakt med en första värmeväxlare 7 i denna, vilken i sin tur via ett vätskeflöde 8 kan tillföras värme från eller avge värme till 30 omgivningen. Vätskan 5 i evaporator-/kondensordelen 3 står likaså i direkt kontakt med en andra värmeväxlare 9 i denna, till eller från vilken värme kan tillföras eller bortföras från resp. till omgivningen via ett vätskeflöde 10.

I ett föredraget utförande av en integrerad värmeväxlarenhet för uppbärande av den aktiva substansen, vilken är lämplig som värmeväxlaren 7 i fig. 1 och för vilken enhet ett 35 tvärsnitt visas i fig. 2a, är värmeflöde och gasflöde riktade vinkelrätt mot värmeväxlarens stora ytor 21 och 21a. Värmeväxlarens båda hela, för gas och värmeväxlarmedium ogenomträngliga parallella ytor 21, 21a av exempelvis metallplåt är förbundna av en struktur såsom ett fackverk med kanaler 22 för ett yttre värmeväxlarmedium, genom vilka värmeväxlarmediet passerar parallellt med de stora ytorna. Åtminstone på värmeväx-

1998-11-24

8

Huvudlagen Kassan

larens ena yta 21 är en värmeverkstörande struktur 25 av metall eller annat lämpligt värmeveredande material anbragt.

Den värmeveredande strukturen 25 har "kanaler" riktade vinkelrätt mot värmeverväx-  
larens yta 21, vilka kanaler ligger i samma riktning som värmever- och gastransporten.  
5 "Kanalerna" hos denna värmeverkstörande struktur 25 utgörs av flänsar, som utskjuter vinkelrätt från den värmeveröverförande ytan 21 och är fast förbundna med ytan 21. Om ytan 25 vore av koppar, skulle dessa flänsar 25 vara lödda mot ytan.

Den aktiva fasta substansen appliceras på värmeverväxladens ena yta 21 samt kring den värmeverkstörten understödjande strukturen 25 i form av en slurryblandning av vatten 10 och substans med högre molhalt av vatten än den högsta arbetande molhalten hos substansen. Genom vibration av den sålunda bildade värmeverväxlar-/substansenheten fixeras blandningen mot värmeverväxladens yta 21 samt kring den värmeverkstörten understödjande strukturen 25.

Substansskiktet begränsas vid sin sida motsatt den stora ytan 21 av en perforerade 15 metallstruktur såsom en tunn perforerad plåt 26 eller ett metallgaller. Gastransporten till/ från substansskiktet 23 sker via utrymmen 27 i och bredvid ett antal perforerade rörformade fyrkantsstrukturer 28 anbragta vid den yttre ytan av den tunna perforerade plåten 26. I dessa utrymmen rör sig gas i huvudsak parallellt med den stora ytan 21 hos värmeverväxladens. Den tunna perforerade plåten 26 samt strukturen 28 vid dess yta kan i vissa 20 sammanhang ersättas av metallnätstrukturer, ej visade, se för övrigt mer nedan. En sådan nätstruktur kan innehålla ett inre finmaskigt nät närmast substansen och därutanpå ett nät med grövre maskor. Ytterst ligger ett kraftigt nät med stor tjocklek, vilket åstadkommer transportutrymmen motsvarande utrymmena 27 för gastransport.

Blandningen av substans med vatten torkas, genom att trycket runt värmeverväxlar-/ 25 substansenheten gradvis sänks samtidigt som temperaturen hos substansskiktet 23 gradvis ökas, så att överskottsvatten och vatten över den högsta molhalten lämnar skiktet och mikrokanalstrukturen i substansen utbildas och förbättras. Denna vakuumtorkning genomförs samtidigt som substansskiktet gradvis pressas ihop med hjälp av en yttre pålagd kraft. Det torkade och pressade substansskiktet 23 integreras härigenom till en mekaniskt 30 stabil värmeverväxlar-/substansenhet, som medger hög värmever- och gastransport genom skiktet.

Vid ett föredraget utförande anbringas en substansstruktur 23 och en gaskanalstruktur 27 på värmeverväxladens båda motstående stora ytor 21 och 21a för bildning alltså av en dubbel värmeverväxlar-/substansstruktur med fast substans på sina stora ytor. Sådana dubbla 35 värmeverväxlar-/substansstrukturer kan då placeras mot varandra för att bilda ett paket, se fig. 2b, med en yttre tät inneslutning av exempelvis av tunn plåt, ej visat. När det inre av inneslutningen då sätts under vakuum, kommer på grund av lufttrycket inneslutningens väggar att pressa de inuti liggande värmeverväxlar-/substansstrukturerna särskilt i x-led mot varandra, förutsatt att den värmeverkstörande strukturen 25 inte är helt stiv utan kan

46 8 4620640

Ink l. Patent- och reg.verket

1998-11-24

9

Huvudforsen Kassan

ge med sig något. Detta används vid torkningen och den slutliga formeringen av substans-skiktet 3. Ackumulatorn blir självbärande i x-, y- och z-led samtidigt som fördelaktiga egenskaper hos värme- och gastransporten från slutformeringen erhålls. Strukturen 25 har ett djup på ca 10 mm i en föredragen utföringsform lämpad för rumsluftkonditionering med dagladdning och nattkyllning. Flänsarna eller "kanalerna" i dessa strukturer 25 ligger med ca 5 å 10 mm avstånd från varandra.

Den perforerade plåten 26 (vilken såsom nämnts ovan kan ersättas av ett galler) stödjer vid torkningen och pressningen mot den värmeverkande strukturen 25 och fördelar krafterna mellan paketen, så att denna struktur i varje paket blir självbärande. 10 Med självbärande menas, att hela den mekaniska strukturen utan hänsyn tagen till saltet klarar krafterna från behållarens väggar, när vakuum appliceras. Såsom nämnts ovan, ger dock strukturen med sig, i det att "paketen" pressas samman och plåtarna 26 hårt pressar mot flänsarna 25 och den mellan dessa liggande substansen. Substansen har vid ingjutningen, innan paketen sätts under vakuum för torkning, expanderat ut mot plåten 26 i det 15 möjliga fria utrymme, som finns mellan "paketen" i detta tillstånd. Härigenom pressas substansen samman. Den perforerade plåten eller nätet är så pass finmaskig, att kristaller eller sintrade konglomerat av kristaller av substansen inte förmår passera hålen däri. Mellan dessa kristaller eller konglomerat bibehålls vid kompressionen vissa mellanrum, som tillåter en tillräcklig gastransport.

20 De substanser, som kan användas i en värmeverkare i en kemisk värmepump, skall reagera med vatten för att innehålla vatten bundet som kristallvatten, vilket tämligen lätt kan spjälkas av från substansen, vid måttliga temperaturhöjningar. Sådana substanser innehåller typiskt olika metallsalter. Substanser, som har nämnts i litteraturen för användning i kemiska värmepumpar eller som faktiskt har användts i värmepumpar, innehåller, 25 såsom nämnts ovan, kalciumklorid  $CaCl_2$ , magnesiumklorid  $MgCl_2$ , lithiumklorid  $LiCl$  och natriumsulfid  $Na_2S$ . För att fungera väl i en soldriven värmepump med vatten som flyktigt medium måste en substans inom ett valt, lämpligt temperaturområde såsom ett temperaturområde av ca 0 - 100°C, där den övre temperaturen i vissa fall kan vara lägre, ha följande egenskaper enligt ovan:

- 30 1. Substansen måste ha ett  $\Delta T$  i området av ca 20 - 40°C.
2. Substansen skall reagera med vattenånga vid fasövergångar med nära varandra liggande  $\Delta T$ .
3. Substansen måste vid alla tillfällen under processens förlopp förbli i fast tillstånd, vilket innebär en smältpunkt över 100°C i det föredragna fallet. I vissa fall kan något 35 lägre smältpunkter tillåtas.
4. Substansen får ej sublimera.
5. Substansen måste vara kemiskt stabil under reaktionen med vattenånga.
6. Substansen får inte avge andra gaser än vattenånga.
7. Substansen måste vara mekaniskt stabil och inte ändra struktur med tiden eller

46 8 4620640

Ink. t. Patent- och reg.verket

1998-11-24

10

Huvudforsen Kassan

uppvisa betydande förändringar av sin yttre form, när den upptar och avger vattenånga.

8. Substansen måste ha hög reaktionsförmåga med vattenånga, dvs reagera snabbt, och bibehålla den höga reaktionsförmågan i tiden under så många cykler som möjligt.

9. Substansen måste ha ett energiinnehåll av minst 0,15 kWh/l och helst mer.

10. Substansen måste kunna anbringas fast på värmeväxlarytor och inte med tiden uppvisa benägenhet att lossna från dessa.

Ytterligare ett krav är att substansen inte får delikvescera. Vid urladdning omvandlas en första kristallfas A till en andra fas B. Detta sker vid ett bestämt ångtryck. Om exempelvis substansen hålls vid 30°C och dess smältpunkt är 80°C, händer inget särskilt. 10 När emellertid urladdningen närmar sig slutet och all substans i den första fasen A är slut och omvandlad till den andra fasen B, kan det inträffa, att det fortfarande finns vatten i evaporatorn och att en tredje fas C ångtrycksmässigt låter sig bildas, dvs villkoren vad beträffar temperatur och tryck vid denna övergång är uppfyllda. Vidare kan den tredje fasen C vid 30°C vara flytande i stället för fast. Då föreligger risk för delikvifiering. 15 Hela substansen i fast form kan nu bli flytande och smälta. En sådan risk kan finnas även mitt under en urladdning, då partiellt eller lokalt någon del av substansen uppfyller villkoren för övergång till den tredje flytande fasen C. När man belastar substansen genom att försöka kyla ner den betydligt under sin normala jämvikt i syfte att utvinna så mycket effekt som möjligt, i detta fall ner till 30°C, får inga sådana nya flytande faser vara 20 möjliga. Villkoret att substansen inte får delikvescera kan kortfattat uttryckas så att det inte vid de aktuella temperaturerna får finns risk för att substansen spontant går i lösning, när den exponeras för obegränsad mängd vattenånga.

För värmepumpar för andra tillämpningar gäller givetvis inte alla ovan upptagna kriterier, även om i många fall motsvarande kriterier kan användas med anpassade gräns- 25 värden inom de för sådana värmepumpar aktuella temperaturområdena.

Ett stort antal olika metallsalter, som kan uppta kristallvatten, har studerats med avseende på de olika egenskaperna ovan. I första hand har egenskaperna enligt punkterna 1 och 2 studerats. I andra hand har villkoren med ej alltför låga smältpunkter och kemisk stabilitet enligt punkterna 3, 4 och 5 betraktats. I tredje hand har villkoret med ej alltför 30 lågt energiinnehåll enligt punkt 9 studerats. Därefter har reaktionskinetikvillkoret enligt punkt 8 studerats. Data för olika substanser med avseende på egenskaperna enligt punkterna 1 - 5 finns delvis i litteraturen. Jämförelse med de önskade egenskaperna kvarlämnar ett fåtal substanser, vilka uppfyller villkoren och för vilka kompletterande mätningar har gjorts i den just nämnda ordningsföljden.

35 Av de kända substanserna bortfaller natriumsulfid för användning i en soldriven värmepump dels på grund av ett för högt  $\Delta T$  av 58°C (egenskap 1), dels på grund av bristande kemisk stabilitet (egenskap 5). Vid reaktion med vattenånga förskjuts jämvikten så att bildning av svavelväte  $H_2S$  inte kan undvikas. Denna gas kommer då att ständigt finnas i systemet och ackumuleras, så att en intermittent utpumpning av gasen blir nöd-

46 8 4620640

Ink t Patent- och reg. verket

1998-11-24

11

Huvudformen Kassan

vändig. Om ångtrycket för denna för reaktionen oönskade gas blir för stort, påverkas vattenångans reaktionshastighet med substansen vid urladdning (när substansen upptar vatten) och likaså vattenångans reaktionshastighet vid laddning (när substansen avger vatten). Kalciumklorid bortfaller på grund av alltför låg smältpunkt (egenskap 3). Magnesiumklorid bortfaller på grund av den har för högt  $\Delta T$  ( $54^{\circ}\text{C}$ ) i den i första hand möjliga fasövergången från 4 till 6 vattenmolekyler per molekyl klorid.

Följande substanser, som kunde tänkas ha egenskaperna 1 - 10 enligt ovan, framkom efter litteraturstudien

$\text{CrF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{MnI}_2$ ,  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MgSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CoSO}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

Strontiumklorid  $\text{SrCl}_2$  och koboltklorid  $\text{CoCl}_2$  kunde bestämmas ha egenskaperna 1 - 9 genom litteraturstudier. Emellertid bortfaller strontiumklorid, eftersom litteraturangivelserna visade sig vara felaktiga. Det uppgivna värdet på  $\Delta T$  av  $20^{\circ}\text{C}$  ligger i stället i närheten av  $15^{\circ}\text{C}$ .

Magnesiumsulfat  $\text{MgSO}_4$  kunde bestämmas ha alla egenskaper utom 8. Vid prov visade den sig ha hämmad reaktionshastighet vid urladdning, dvs vid upptagning av vatten. Detta visade sig senare gälla allmänt för alla undersökta sulfater utom litiumsulfat.

Ett flertal av dessa kvarvarande substanser bortföll av olika anledningar vid prov utförda med dessa:

Fluoriderna av krom, järn och kobolt visade sig sårunda ha stora reaktionshämningar, dvs de aktuella processerna med upptagning av kristallvatten går mycket långsamt.

$\text{MgCl}_2$  har för högt  $\Delta T$  och  $\text{SrCl}_2$  har för lågt  $\Delta T$  i de aktuella fasövergångarna, såsom redan har nämnts.

$\text{BaCl}_2$  hade lämpligt  $\Delta T$  i fasövergångar med  $0 - 1 \text{ H}_2\text{O}$  och  $1 - 2 \text{ H}_2\text{O}$  men den har för litet energiinnehåll på grund av bariums stora molekylvikt.

$\text{BaBr}_2$  har för litet energiinnehåll i den intressanta fasövergången  $1 - 2 \text{ H}_2\text{O}$ .

För  $\text{BaI}_2$  gäller motsvarande i övergången med  $1 - 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ .

$\text{MnI}_2$  i övergången med  $4 - 6 \text{ H}_2\text{O}$  har okänd smältpunkt och lämplig  $\Delta T = 27^{\circ}\text{C}$  har aldrig testats. Mangan är dock dyrt, energiinnehållet är teoretiskt sett för litet och jodider är allmänt sett inte stabila, eftersom de avger jodgas.

$\text{FeI}_2$  i övergången till  $2 - 4$  bundna vattenmolekyler har en smältpunkt av  $98^{\circ}\text{C}$  och dess  $\Delta T$  är okänt. Den har dock aldrig testats, eftersom det av allmänna grunder följer att energiinnehållet är för lågt. Dessutom är såsom nämnts jodider inte kemiskt stabila.

$\text{NaOH}$  har lämpligt  $\Delta T$  men har en för låg smältpunkt av ca  $60^{\circ}\text{C}$  och delikvifierar ytterst lätt.

För  $\text{KOH}$  gäller motsvarande.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  och  $\text{K}_2\text{CO}_3$  har för lågt resp. lämpligt  $\Delta T$  men de har för små energiinneh-

46 8 4620640

Ink. t. Patent- och reg.verket

1998-11-24

12

Huvudforskares Kassan

håll samt ytterst stor delikvifieringsrisk.

Sulfiter av Mg, Ca och Co uppvisar stora reaktionshämningar.

Sulfater av Ni, Fe, Mg, Mn och Co uppvisar mycket kraftiga reaktionshämningar liksom de flesta sulfater såsom ovan nämnts.

8  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  är en i de flesta avseenden bra substans med smältpunkt överstigande 100°C och  $\Delta T$  av 20°C men den har alltför lågt energiinnehåll i den aktuella fasövergången med 0 - 1 bundna vattenmolekyler.

9  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  har ett för lågt  $\Delta T$  (17°C) i den intressanta fasövergången med 4 - 6  $\text{H}_2\text{O}$  och dessutom ett alltför litet energiinnehåll.

10 Ångtrycksmätningar utfördes på följande utvalda substanser:

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ .

Ångtrycksmätningen utfördes genom att respektive substans torkades i glasutrustning vid ca 95°C i termostatbad med hjälp av vakuumpump. Efter avsvalning till rumstemperatur tilläts substansen uppta en viss mängd vattenånga och ångtrycket uppmättes, efter 15 det att jämvikt hade inträffat. Temperaturen därvid registrerades och substansen vägdes. Förfarandet upprepades över hela det temperaturområde, som är av intresse för en av sol driven värmepump enligt ovan. Kurvor erhölls bl a, som visade temperaturen som funktion av mol vatten per mol metallsalt.

Resultat:

20  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  visade sig ha tre fasövergångar: 0 - 0,5  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T > 80^\circ\text{C}$ , 0,5 - 1,5  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 65^\circ\text{C}$ , 1,5 - 8  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 19^\circ\text{C}$ . Endast den sist nämnda av dessa kan användas i en soldriven värmepump.

$\text{Li}_2\text{S}$  visade sig ha tre fasövergångar: 0 - 2  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 21^\circ\text{C}$ , 2 - 3,5  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ , 3,5 - X  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 11^\circ\text{C}$ , där X är ett okänt tal större än 3,5.

25  $\text{Li}(\text{OH})_2$  visade sig ha två fasövergångar: 0 - 0,65  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ , 0,65 - 1  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ .

$\text{LiCl}$  visade sig ha tre fasövergångar: 0 - 1  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 60^\circ\text{C}$ , 1 - 2  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ , 2 - 3  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 26^\circ\text{C}$ .

26  $\text{NaI}$  visade sig ha två fasövergångar: 0 - 1  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ , 1 - 2  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 13^\circ\text{C}$ .

$\text{Sr}(\text{OH})_2$  visade sig ha tre fasövergångar: 0 - 1  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 33^\circ\text{C}$ , 1 - 6  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 14^\circ\text{C}$ , 6 - 8  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ .

$\text{SrBr}_2$  visade sig ha två fasövergångar: 0 - 1  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 130^\circ\text{C}$ , 1 - 6  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 35^\circ\text{C}$ .

30  $\text{NiCl}_2$  har tre fasövergångar enligt litteraturuppgift: 0 - 2  $\text{H}_2\text{O}$  med ej uppmätt  $\Delta T$ , 2 - 4  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ , 4 - 6  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ . Vid mätning kunde dock jämvikt inte fås att inställa sig inom rimlig tid.

$\text{NiF}_2$  har en fasövergång 0 - 4  $\text{H}_2\text{O}$  enligt litteraturuppgift utan något uppmätt  $\Delta T$ . Vid mätning kunde dock jämvikt inte fås att inställa sig inom rimlig tid.

46 8 4620640

Ink. t Patent- och reg. verket

1998-11-24

13

Huvudboxen Kassan

Av dessa och andra mätningar och av olika andra skäl erhålls följande utvärdering:

Bariumhydroxid  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  kan enligt ovan användas i fasövergången  $1,5 - 6,5 \text{ H}_2\text{O}$  med  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ . Bariumhydroxid är dock toxisk.

Litiumsulfid  $\text{Li}_2\text{S}$  uppvisar kemisk instabilitet och kan vid upptagande av vatten bilda litiumvätesulfid  $\text{LiHS}$ . Litiumhydroxid  $\text{LiOH}$  kan enligt ovan användas i fasövergången  $0 - 0,65 \text{ H}_2\text{O}$  och  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ .

Litiumklorid  $\text{LiCl}$  visar sig gå alltför lätt i lösning, dvs delikvifieringsrisken är för stor. Övergång till flytande tillstånd erhålls vid  $1,7 \text{ mol vatten per mol salt}$ .

Natriumjodid  $\text{NaI}$  har ett upptag av högst  $1 \text{ mol vatten per mol salt}$  i det intressanta området. Vidare delikvescerar  $\text{NaI}$  redan vid  $1 \text{ mol vatten per mol salt}$ , varför den inte är lämplig. Vidare är jodider såsom påpekats ovan kemiskt instabila och kan bilda jodgas.

Strontiumhydroxid  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  ( $\Delta T = 33^\circ\text{C}$ ) har också en upptagning av högst  $1 \text{ mol vatten per mol salt}$  i det intressanta området, vilket gör den mindre lämplig på grund av dess höga molmassa, som medför att dess energiinnehåll är för litet. För övrigt har  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  i sin fasövergång med  $1 - 6$  bundna vattenmolekyler alltför litet  $\Delta T$ .

Strontiumbromid  $\text{SrBr}_2$  kan enligt ovan användas i fasövergången  $1 - 6 \text{ H}_2\text{O}$  och  $\Delta T = 35^\circ\text{C}$  men en viss delikvescensrisk finns.

Nickelklorid  $\text{NiCl}_2$  och nickelfluorid  $\text{NiFl}_2$  klarar inte kravet på reaktionshastighet.

$\text{Li}_2\text{S}$  bortfaller trots att den har lämpligt  $\Delta T$  och lämpligt energiinnehåll i övergången  $0$  till  $2,5$  bundna vattenmolekyler på grund av risken för bildning av  $\text{H}_2\text{S}$  samt för låg smältpunkt och risk för delikvifiering.

För de kvarvarande substanserna bariumhydroxid, litiumhydroxid och strontiumbromid beräknades energiinnehållet för de intressanta fasövergångarna. Energiinnehållet bestämdes till  $0,23$ ,  $0,15$  resp.  $0,25 \text{ kWh/l}$  utan slurrypackning.

Koboltklorid  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 - 6 \text{ H}_2\text{O}$  med en smältpunkt av  $86^\circ\text{C}$  visade vid prov ha mycket goda egenskaper med ett  $\Delta T$  av  $20 - 22^\circ\text{C}$ . Smältpunkten kan vara alltför låg i vissa applikationer. Denna substans är dessutom mycket dyr.

Exempel 1a. 598 g bariumhydroxid (oktahydrat) med renhet 98%, kvalitet "Puriss" blandades med 194 g vatten, dvs  $5,7 \text{ mol H}_2\text{O per mol Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ , så att en halv- eller tjockflytande massa, slurry erhölls. Detta innebär en halt av  $5,7 \text{ mol}$  över saltets mest hydratiserade tillstånd. Massan blir således endast flytande under omräring eller vibrering. Den anbringades vid rumstemperatur på en värmeväxlaryta av den i fig. 2 visade typen under samtidig vibrering erhållen från en vibrator, som var av samma typ som används vid betonggjutning men av mindre format och som hålls mot värmeväxlaren. Vibrationerna hade en frekvens av 25 till 50 Hz. Därvid rann substansen lätt och lade sig i mellanrummen i värmeväxlarsstrukturen. Ett tunt plåthölje anbringades runt värmeväxlaren och anslöts till en vakuumpump. Denna fick pumpa bort luft och vatten under samtidig uppvärmning. Typiska data var att pumpningen gjordes ned till substansens jämviktsångtryck av ca 20 mm Hg vid  $20^\circ\text{C}$  under ca 240 minuter med en jämn

1998-11-24

14

Huvudforsen Kassan

temperaturökning från rumstemperatur till 80°C, när urpumpningen var klar. Det tätta plåthöljet avlägsnades. Massan befanns vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta. En bit massa uttogs, som befanns innehålla hydroxid med formeln  $Ba(OH)_2 \cdot 1,5 H_2O$ . Massans densitet bestämdes till 861 g/l, vilket är avsevärt större än densiteten för motsvarande torrt packade substans, vilken för denna mängd kristallvatten är 619 g/l, se exempel 1b. Trots den höga packningsgrad, som den uppmätta densiteten av 861 g/l visar, är porositeten god. Densiteten hos kristallin  $Ba(OH)_2 \cdot 1,5H_2O$  är 1,37 g/l, varför kvarvarande porositet ändå utgör 36 % av volymen. Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till 80°C för borttagande av vatten placerad i en värmepump enligt fig. 1. Massan visade inga tecken till att lossna från värmeväxlarens yta - det uppstod inga sprickor eller hålrum vid denna yta i substansen. Massan absorberade och avgav vatten utan reaktionshämningar med tid enligt följande: fullständigt uppladdad efter 4 timmar, fullständigt urladdad efter 30 timmar. Reaktionshastigheten bibehölls utan märkbar förändring under alla cyklerna. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,32 kWh/l.

Exempel 1b. 430 g bariumhydroxid (oktahydrat) med renhet 98 %, kvalitet "Puriss" mortlades till ett finkornigt pulver och siktades genom en 300 mesh stålduk. Det siktade pulvret anbringades vid rumstemperatur under vibrering på samma sätt som i exempel 1a på värmeväxlarytan enligt fig. 2. Därvid lade sig substansen i mellanrummen i värmeväxlarsstrukturen. Substansen sintrades genom torkning och uppvärmning till en massa på samma sätt som i exempel 1a. Massan befanns därefter vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta. En bit massa uttogs, som befanns innehålla hydroxid med formeln  $Ba(OH)_2 \cdot 1,5 H_2O$ . Massans densitet bestämdes till 619 g/l, vilket ger en porositet av 50 % av volymen hos kristallin  $Ba(OH)_2 \cdot 1,5H_2O$ . Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till 80°C för borttagande av vatten placerad i en värmepump enligt fig. 1. Massan visade tecken till att släppa från värmeväxlarens yta. Massan absorberade och avgav vatten utan reaktionshämningar men tiden för att erhålla fullständig uppladdning förlängdes nu till 6 timmar. Tiden fram till fullständig urladdning var 30 - 40 timmar. Reaktionshastigheten bibehölls utan märkbar förändring under alla cyklerna. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,23 kWh/l.

Exempel 2a. 670 g  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  med renhet 99 % och kvalitet "pro analysi" blandades med 127 g vatten, dvs 1,75 mol  $H_2O$  per mol  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , så att en halv- eller tjockflytande massa, slurry erhölls. Detta innebär en halt av 1,75 mol över saltets mest hydratiserade tillstånd. Massan anbringades vid rumstemperatur under vibrering på samma sätt som i exempel 1a på värmeväxlarytan enligt fig. 2. Därvid blev sig substansen lättflytande och lade sig i mellanrummen i värmeväxlarstrukturen. Substansen sintrades genom torkning och uppvärmning till en fast massa på samma sätt som i exempel 1a. Massan befanns därefter vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta.

46 8 4620640

Ink. t Patent- och reg.verket

1998-11-24

15

Hovudforsman Kassan,

En bit massa uttogs, som befanns innehålla hydratiserat salt med formeln  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Den fasta massans densitet uppmättes till 900 g/l, vilket är större än densiteten 635 g/l hos motsvarande torrt packad substans, se exempel 2b. Massan har en porositet av 33 % jämfört med den kristallina formen av motsvarande hydrat, som har en densitet av 1,34.

8 Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till 80°C för borttagande av vatten, när den var placerad i en värmepump enligt fig. 1. Massan visade inga tecken till att lossna från värmeväxlarens yta. Massan absorberade och avgav vatten utan reaktionshämningar. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,25 kWh/l.

10 Exempel 2b. 473 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (hexahydrat) med renhet 99% och av kvalitet "pro analysi" mortlades till ett finkornigt pulver och siktades genom en 300 mesh stålduk. Det siktade pulvret anbringades vid rumstemperatur under vibrering på samma sätt som i exempel 1a på värmeväxlarytan enligt fig. 2. Därvid lade sig substansen i mellanrummen i värmeväxlarsstrukturen. Substansen sintrades genom torkning och uppvärmning till en fast 16 massa på samma sätt som i exempel 1a. Massan befanns därefter vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta. En bit massa uttogs, som befanns innehålla hydratiserat salt med formeln  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Den fasta massans densitet uppmättes till 635 g/l. Massan har en porositet av 33 % jämfört med den kristallina formen av motsvarande hydrat, som har en densitet av 1,34. Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick 20 sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till 80°C för borttagande av vatten, när den var placerad i en värmepump enligt fig. 1. Massan visade tecken till att släppa från värmeväxlarens yta. Massan absorberade och avgav vatten utan reaktionshämningar. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,21 kWh/l.

Exempel 3a. 302 g  $\text{LiH} \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$  med renhet 98% och av kvalitet "purum" blandades med 167 g vatten, vilket motsvarar 1,1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  över saltets mest hydratiserade tillstånd, så att en halv- eller tjockflytande massa, slurry erhölls. Massan anbringades vid rumstemperatur under vibrering på samma sätt som i exempel 1a på värmeväxlarytan enligt fig. 2. Därvid blev sig substansen lättflytande och lade sig i mellanrummen i värmeväxlarsstrukturen. Substansen sintrades genom torkning och uppvärmning till en fast 30 massa på samma sätt som i exempel 1a. Massan befanns därefter vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta. En bit massa uttogs, som befanns innehålla salt  $\text{LiOH}$  utan kristallvatten. Den fasta massans densitet uppmättes till 513 g/l, vilket är större än densiteten 487 g/l hos motsvarande torrt packade substans, se exempel 3b. Massan har då en volymsporositet av 67 % jämfört med den kristallina formen av saltet, 36 som har en densitet av 1,46. Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till 80°C för borttagande av vatten, när den var placerad i en värmepump enligt fig. 1. Tiden för fullständig uppladdning uppgick till 4 timmar medan en fullständig urladdning tog 24 timmar. Massan visade inga tecken till att lossna från värmeväxlarens yta. Massan absorberade och avgav vatten

46 8 4620640

Int. t. Patent- och reg.verket

1998 -11- 24

16 Huvudforsen Kassan

utan reaktionshämningar. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,16 kWh/l.

Exempel 3b. 287 g  $\text{LiH} \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$  med renhet 98% och av kvalitet "purum" mortlades till ett finkornigt pulver och siktades genom en 300 mesh stålduk. Det siktade pulvret anbringades vid rumstemperatur under vibrering på samma sätt som i exempel 1a på värmeväxlarytan enligt fig. 2. Därvid lade sig substansen i mellanrummen i värmeväxlarsstrukturen. Substansen sintrades genom torkning och uppvärmning till en fast massa på samma sätt som i exempel 1a. Massan befanns därefter vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta. En bit massa uttogs, som befanns innehålla saltet  $\text{LiOH}$  utan kristallvatten. Den fasta massans densitet uppmättes till 487 g/l, vilket motsvarar en volymsporositet av 71 % jämfört med den kristallina formen av saltet. Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till  $80^\circ\text{C}$  för borttagande av vatten, när den var placerad i en värmepump enligt fig. 1. Tiden för fullständig uppladdning uppgick liksom för det i slurryform anbragta saltet till 4 timmar medan tiden för en fullständig urladdning ökades till 27 timmar. Massan visade mycket svaga tecken till att släppa från värmeväxlarens yta. Massan absorberade och avgav vatten utan reaktionshämningar. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,15 kWh/l.

Exempel 4a. 883 g  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  med renhet 99% och av kvalitet "puriss.p.a." blandades med 132 g vatten, vilket motsvarar 2,48 mol  $\text{H}_2\text{O}$  över saltets mest hydratiserade tillstånd, så att en halv- eller tjockflytande massa, slurry erhölls. Massan anbringades vid rumstemperatur under vibrering på samma sätt som i exempel 1a på värmeväxlarytan enligt fig. 2. Därvid blev sig substansen lättflytande och lade sig i mellanrummen i värmeväxlarsstrukturen. Substansen sintrades genom torkning och uppvärmning till en fast massa på samma sätt som i exempel 1a. Massan befanns därefter vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta. En bit massa uttogs, som befanns innehålla det hydratiserade saltet  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Den fasta massans densitet uppmättes till 1492 g/l, vilket är större än densiteten 1044 g/l hos motsvarande torrt packade substans, se exempel 4b. Massan har då en volymsporositet av 17 % jämfört med den kristallina formen av saltet, som har en densitet av 1,79. Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till  $80^\circ\text{C}$  för borttagande av vatten, när den var placerad i en värmepump enligt fig. 1. Tiden för fullständig uppladdning uppgick till 4 timmar medan en fullständig urladdning tog 16 timmar. Massan visade inga tecken till att lossna från värmeväxlarens yta. Massan absorberade och avgav vatten utan reaktionshämningar. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,32 kWh/l.

Exempel 4b. 618 g  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  med renhet 99% och av kvalitet "puriss.p.a." mortlades till ett finkornigt pulver och siktades genom en 300 mesh stålduk. Det siktade pulvret anbringades vid rumstemperatur under vibrering på samma sätt som i exempel 1a

46 8 4620640

Ink. t. Patent- och reg.verket

1998-11-24

17

Huvudtexten Kassan

på värmeväxlarytan enligt fig. 2. Därvid lade sig substansen i mellanrummen i värmeväxlarsstrukturen. Substansen sintrades genom torkning och uppvärmning till en fast massa på samma sätt som i exempel 1a. Massan befanns därefter vara väl hopsintrad och sitta stadigt fast vid värmeväxlarens yta. En bit massa uttogs, som befanns innehålla det hydrosatiriserade saltet  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Den fasta massans densitet uppmättes till 1044 g/l, vilket motsvarar en volymsporositet av 24 % jämfört med den kristallina formen av saltet. Värmeväxlaren med den fastsittande substansen fick sedan utföra 10 cykler med absorption av vatten och uppvärmning till 80°C för borttagande av vatten, när den var placerad i en värmepump enligt fig. 1. Tiden för fullständig uppladdning uppgick till 4 timmar medan tiden för fullständig urladdning förlängdes till 20 timmar. Massan visade tecken till att lossna från värmeväxlarens yta. Massan absorberade och avgav vatten utan reaktionshämningar. Det effektiva värdet på energiinnehållet uppmättes till 0,23 kWh/l.

$\text{CaCl}_2$  är ett exempel på en substans, som har lämpliga  $\Delta T$ -värden och tillräckligt stort energiinnehåll men som inte går att slurrifiera. Smältpunkten för de hos detta salt användbara fasövergångarna ligger lägre än vad som krävs för att regenerera substansen efter påfyllning av slurryn i värmeväxlarsstrukturen.

Detta är fallet för många av de ovan nämnda bortsorterade substanserna, såsom  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , osv. Det är summan av alla de ovan nämnda krävda egenskaperna som får en substans att både fungera i processen samt lämpa sig för fyllning och generering enligt slurrymetoden. De flesta substanser kan slurryfieras men inte regenereras efter anbringandet av slurryn.

I tillämpningen för soldriven luftkonditionering kan reaktordel och kondensor-/evaporatordel lämpligen placeras inom ett och samma fysiska utrymme eller hölje, se det schematiska tvärsnittet i fig. 3a. De kan också utföras med cirkulär eller cylindrisk geometri eller symmetri, även om härvid vissa fördelar hos den plana strukturen enligt fig. 2a och 2b får uppoffras. En gemensam tank 31 innesluter sålunda hela systemet, så att en komplett hermetisk evakuerad kemisk värmepump erhålls i denna. Tanken 31 är invändigt uppdelad i två separata avdelningar. En första övre avdelning 32 inrymmer ackumulatorn och utgör reaktor och i en andra därunder liggande avdelning 33 finns kondensorn/evaporatorn. I ackumulatordelen 32 finns en värmeväxlare 34 placerad koncentriskt utmed tankens 31 inre periferi. Värmeväxlaren 34 kan vara enkel eller såsom visas i fig. 3a bestå av flera koncentriska enheter 34a, 34b sett från tankens mitt, så att varje enhet har formen av en cylinderring. Varje enhet i värmeväxlaren 34 är av flänstyp och innehållar vertikalt stående lameller 35, se fig. 3b, vilka alltså ligger i plan genom den cylindriska formens axel och är solfjädersformigt monterade på värmeväxlarens värmebärare 36, se perspektivvyn i fig. 3c. Dessa värmebärare 36 utgörs av horisontella, parallellt med varandra kopplade rörslingor, som utgör cirkulära rörslingor också med samma axel som de övriga delarna i värmepumpen. Runt värmeväxlarenheterna eller -paketet 34 är nät 37 spända på såväl utsidan som insidan samt över dessas botten. Mellan nätväggarna 37 har

1998-11-24

18

Huvudfoxan Kassan ✓

substansen 38 påfyllts. Det förutsätts vidare, att den mellan lamellerna 35 ingjutna substansen 38 har fritt gastillflöde resp. gasfrånflöde via en med lamellerna parallell kanal 45, se fig. 3d.

Kanalerna 45 kan åstadkommas genom att ett grovt nät på sina båda ytor eller sidor har finmaskiga nät, att det grova nätet bockas till lämplig form och att det anbringas med stöd mot flänsarna 35. Det grova nätet bildar själva kanalerna 45 medan det finmaskiga nätet hindrar substans i slurryform från att rinna in i kanalerna vid påfyllning av substansen uppifrån.

I denna cylindriska värmeväxlare motsvarar flänsarnas 35 ytor värmeväxlarens stora yttre yta 21 för det i fig. 2a visade plana fallet. Värmeledningen i substansen är nämligen så låg, att flänsarna anslutna till röret med värmebäraren i detta sammanhang kan betraktas ha samma temperatur och samma temperatur som röret. Substansskikten mellan flänsarna och kanalen 45 utförs med en tjocklek av ca 10 mm, dvs i riktning vinkelrätt mot flänsarna och i omkretsled i hela värmeväxlarringen. Någon värmeledande struktur motsvarande strukturen 23 finns inte i utformningen med cylindersymmetri. En sådan erfordras endast vid mycket höga effekter. I en tillämpning med rumstemperering kan laddning ta minst 6 timmar medan urladdning sker under kanske upp till 12 timmar. Prov visar, att det i detta fall räcker med 10 mm tjocka skikt direkt mot metallytor utan någon extra värmeledande struktur och att metallytorna inte behöver vara i direkt kontakt med de värmebärande mediet utan kan vara av typ lamell såsom flänsarna 35. Någon enkel komprimering av införd substans genom evakuering av tanken kan inte erhållas i det cylindersymmetriska fallet.

För en värmeväxlare utförd som flera koncentriska cylinderringar enligt fig. 3a kan inte den centrala delen av tanken utnyttjas, vilket ger en viss dödvolym. För ett fall, i vilket tankens halva radie utnyttjas för värmeväxlarpaketet, inses, att dessa upptar 3/4 av tankens volym. Kvarvarande mittutrymme behöver dock inte fyllas med något värmeväxlarpaket, utan detta utrymme utnyttjas för gastransport och förhindrar på ett ypperligt sätt tryckförluster i systemet, mellan reaktor och kondensor/evaporator.

Om man i stället anbringar ett värmeväxlare-/substanspaket med yttre form som ett rektangulärt block med kvadratiskt tvärsnitt i en cylindrisk tank och därigenom använder mittområdet av tanken maximalt, erhåller man likaledes en fyllnadsgrad av 3/4 av tankvolymen och de kvarvarande fyra utrymmena är goda gastransportutrymmen.

Till- och frånlopp 39 för värmeväxlaren tillför resp. bortför värme via det yttre värmeväxlarmediet. Mellan ackumulatordel 32 och kondensor-/evaporatordel 33 finns en skiljevägg 40 med ett centralt i tanken 41 liggande hål. Kondensor-/evaporatordelen 33 består av en cylindrisk plattvärmeväxlare 41 förbunden med inlopp resp. utlopp 13 för tillförsel resp. bortförsel av värme via ett yttre medium. Vätskan, som i detta fall är vatten 42, uppfyller tankens 31 botten. På värmeväxlarens 41 ytor har åtminstone på ena sidan ett kapillärsugande material anbringats. När ackumulatoren levereras till användaren,

46 8 4620640

Ink. i Patent- och reg.verket

1998 -11- 24

19

Huvudform Kassan /

befinner sig allt vatten bundet i substansen i ackumulatordelen 32. Ackumulatorn är urladdad.

Vid en tänkt applikation för luftkonditionering exempelvis nattetid är funktionen enligt följande. Varmt vatten producerat i en solfångare dagtid tillförs ackumulatorns 32 värmeväxlare 34 via tillopps- och frånloppsanslutningarna 39. Samtidigt tillförs vatten, som värmeväxlas med utomhuslften, till kondensorns/evaporatorns 33 värmeväxlare 41 via inloppen resp. utloppen 43 hos denna för yttre medium. Substansens 38 ångtryck stiger då och når småningom ett tryck, som är högre än ångtrycket för vattnet vid kondensorns/evaporatorns 33 värmeväxlare 41. Ånga strömmar då från substansen 38 till kondensorns/evaporatorns 33 värmeväxlare 41 och kondenserar till vatten 42. Processen fortgår, tills allt vatten hos den använda substansen i den nyttjade fasövergången avgått. Allt vatten 42 har då kondenserat i kondensator-/evaporatordelen 33 och kondensationsvärmefloden har bortförts via värmeväxlaren 41 till uteluften med vätskeflödet genom värmeväxlaren 41.

15 På kvällen kopplas kondensordelens/evaporatordelens 33 värmeväxlare 41 via vätskeflödet genom denna till husets rumsvärmeväxlare samtidigt som ackumulatordelen 32 värmeväxlare 44 kopplas via sitt vätskeflöde till en utomhusvärmeväxlare. Substansen 38 hålls då vid samma temperatur som utomhuslften, varvid dess ångtryck förblir mycket lågt. På grund av det låga ångtrycket strömmar vattenånga nu från kondensordelens/evaporatordelens 33 värmeväxlare 41 till ackumulatordelen 32 substans 38. Ångbildningsenergi åtgår därvid i kondensordelens/evaporatordelens 33 värmeväxlare 41, vilken energi tas från rummen via vätskeflödet mellan kondensordelens/evaporatordelens 33 värmeväxlare 41 och rumskylarna. Rummen kallnar. Den tillförda ångbildningsenergin följer med ångan och frigörs tillsammans med bunden kemisk energi i ackumulatordelen 32 substans 38, samt bortföres genom dess värmeväxlare 34 till utomhuslften via vätskeflödet 39 mellan värmeväxlaren 34 och utomhusvärmeväxlaren.

För att hela luftkonditioneringssystemets funktion skall fullständigt förstås skall dess arbetssätt ytterligare förklaras med hänvisning till den schematiska bilden i fig. 4. Den kemiska värmepumpen är i fig. 4 uppdelad i ackumulator 32 och kondensor/evaporator 33. Ytter komponenter i det kompletta luftkonditioneringssystemet utgöres av en solpanel 53, utomhusvärmeväxlare 54, rumskylare 55, ackumulatorpump 56, kondensor-/evaporatorpump 57, ackumulatorventil 58 samt kondensor-/evaporatorventil 59.

Vid laddning dagtid ställs ackumulatorventilen 58, så att ackumulatorpumpen 56 driver flödet från solpanelen 53 till ackumulatorn 32. Samtidigt ställs kondensor-/evaporatorventilen 59, så att kondensor-/evaporatorpumpen 57 driver flödet från utomhusvärmeväxlaren 54 genom kondensorn/evaporatorn 33. Substansen i ackumulatorn 32 avger då vattenånga till kondensorn/evaporatorn 33, tills substansen är fullkomligt laddad med upptaget vatten. Under kvällen ställs ackumulatorventilen 58, så att ackumulatorpumpen 56 driver flödet genom utomhusvärmeväxlaren 54. Samtidigt ställs kondensor-/evaporatorpumpen 57 driver flödet genom utomhusvärmeväxlaren 54.

Ink. t Patent- och reg.verket

20

1998-11-24

Huvudforsen Kassan

torventilen 57, så att kondensor-/evaporatorpumpen 57 driver flödet från rumskylarna 55 genom kondensorn/evaporatorn 33. Härvid hålls substansen i ackumulatorn 32 vid utomhustemperatur, varvid ångtrycket över substansen blir väsentligt lägre än ångtrycket i evaporatorn/kondensorn 3, vilken "värmes" med rumskylarna 55. Vattenånga strömmar nu från kondensorn/evaporatorn 33 till substansen i ackumulatorn 32. Ångbildningsenergi transporteras därvid från rumskylarna 55 till substansen i ackumulatorn 32 och vidare till utomhusvärmeväxlaren 54. Rummen kyls och processen fortgår tills substansen i ackumulatorn 32 upptagit allt vatten i den för den nyttjade substansen aktuella fasövergången.

Att den tank, som innesluter ackumulator och förångare/kondensator, är av cylindrisk form, är fördelaktigt av hållfasthetsskäl. Vidare kan värmeväxlarna med fördel utföras som i huvudsak konventionella lamellvärmeväxlare för vätska/gas med rak rörslinga. Detta ger värmeväxlarbiset med yttre rektangulär form. Värmeöverföringen bestäms i sådana paket av hur tätt man placerar lamellerna. Paketen kan exempelvis ha måtten 400x500x50 mm. Paketen är således tunna för att underlätta gastransport till och från substansen. I viss mån kan man i sådana paket frångå regeln, att värme och gas skall strömma i samma riktning. Paketen överensstämmer med cylinderringarna enligt fig. 3a - 3d förutom att röret 36 är rakt, flänsarna 35 alla är parallella och att kanalerna 45 för gastransport saknas. Ett antal sådana i nät inneslutna paket kan kopplas parallellt och påfyllas substans uppförifrån liksom i utförandet i fig. 3a.

Den här föreslagna kemiska värmepumpen kan även nyttjas för direkta kyländamål. Det är helt möjligt att kyla mindre utrymmen som kylskåp eller kylväskor under lång tid. En kylväcka för transport av matvaror eller läkemedel och med kapacitet för flera dygns funktion skall nu beskrivas med hänvisning till fig. 5.

Den i fig. 5 visade kemiska värmepumpen är integrerad med kylväskans lock, vilken är uppbyggd på ett sätt liknande tanken 31 i fig. 3a. Locket är sålunda ihåligt och i det inre utrymmet i den övre delen av locket finns ackumulatorn 71, som är fäst vid lockets yta, och i den undre delen av det inre utrymmet finns kondensorn/evaporatoren 72 fäst vid den undre, mot kylväskans kalla utrymme riktade yta. Ackumulatorn 71 och kondensorn-/evaporatoren 72 utgörs av två plana, låga metallbehållare företrädesvis utförda av tunn rostfri plåt, hopkopplade med varandra via en centralt liggande rörformig förbindning 73 för gastransport mellan ackumulatorn 71 och kondensorn/evaporatoren 72. Dessa är värmemässigt separerade från varandra medelst ett lager värmesolterande material 74 beläget mellan ackumulatordelen och kondensorn-/evaporatordelen. Ackumulatorn 71 är vidare uppdelad i två utrymmen, ett övre utrymme innehållande substansen 75 och en flänsvärmeväxlare 76 och ett undre utrymme innehållande stödflänsar 77 utförda av perforerad metallplåt. De två utrymmena åtskiljs av ett finmaskigt nät 78. Flänsvärmeväxlaren 76 fördelar värme från en elektrisk värmepatron 79 instoppad i ett värmeväxlarör 80 förbundet med flänsarna i flänsvärmeväxlaren 76, samt utgör tillsammans med stödflänsarna 77 i den nedre delen av ackumulatorn ett stöd mot lufttryckets kraft mot

46 8 4620640

Ink. t. Patent- och reg. verket

1998-11-24

21

Huvudboxen Kassan

konstruktionen. Kondensordelen/evaporatordelen 72 uppfylls av perforerade stödflänsar 81 likaså med uppgift att stadga konstruktionen mot lufttryckets kraft och att leda värme. Mellan stödflänsarna 81 har ett kapillärsugande material 82 anbragts, exempelvis ett cellulosamaterial, i vilket vattnet 73 hindras att röra sig fritt. Evakuering av locket inre s utrymme utförs via en "tip-off" nippel 84 av den typ, som används för förslutning av exempelvis kylanläggningar.

Konstruktionen utförs som två låga boxar av rostfritt stål hopsvetsade via den rörformiga centrala förbindningen 73. Värmeväxlaren 76, näset 78 och stödflänsarna 77, 81 placeras i boxarna och substansen 75 påfylls i ackumulatorn 71. Lock 85, 86 av rostfritt 10 stål svetsas fast på de två delarna medelst svetsfogar 87, 88 runt periferin, av vilka det ena locket 85 vetter uppåt och utgör den övre ytan hos kylväskans lock och det andra locket 86 vetter mot kylväskans inre. Kylväskans lock laddas elektriskt före användning med hjälp av den inbyggda värmepatronen 79. Lockets undersida, som är vänd mot det utrymme, vilket skall kylas och som i detta fall tjänar som kondensor, kan med fördel 16 placeras exempelvis på en diskbänk i ett kök. En isolerande huv sätts över lockets ackumulatordel för att minska värmeförluster. Laddningen är tänkt att kunna genomföras på några timmar. Locket är efter avsvalning klart för användning och placeras då på kylväskan. Emedan ingen avstängningsventil finns, måste locket nyttjas omedelbart. För att förvara locket laddat måste i detta fall värmepatronen vara kopplad. Det är naturligtvis 20 också helt möjligt att utföra konstruktionen med en ventil i förbindelseröret 73. En sådan ventil måste då utföras med magnetisk kraftöverföring från utsidan, emedan inga normala ventiler förmår att uppfylla de mycket höga täthetskraven.

Sålunda har effektiva substanser beskrivits. Ett förfarande för framställning av strukturer innehållande en substans och strukturer har beskrivits, vilka ger mycket god 25 värmefransport och diffusion i ett anbringat skikt av substansen, en god mekanisk stabilitet ett skikt av substansen och en hög energitäthet hos substansen. Konstruktioner av en kemisk värmepump lämpad för applikationer som luftkonditionering, kylväcka respektive kylskåp har också beskrivits.

Ink. t. Patent- och reg. verket

22

1998-11-24

## PATENTKRAV

Huvudforsen Kassan

1. Kemisk värmepump innehållande en aktiv fast substans och en flyktig vätska, som absorberas och desorberas av den faste substansen, kännetecknad av att som aktiv fast substans används ett ämne, som har en temperaturskillnad  $\Delta T$  av väsentligen 20 - 40°C vid tryckjämvt mellan aktiv fast substans och den flyktiga vätskan inom ett temperaturområde av väsentligen 0 - 100°C för den kemiska värmepumpen.
2. Kemisk värmepump enligt krav 1, kännetecknad av att den aktiva fasta substansen inom temperaturområdet reagerar med gasfasen av den flyktiga vätskan vid minst två fasövergångar med nära varandra liggande  $\Delta T$ .
3. Kemisk värmepump enligt krav 1, kännetecknad av att den aktiva fasta substansen har ett energiinnehåll räknat som förångningsenergi uppgående till minst 0,15 kWh/l av aktiva fasta substansen, företrädesvis minst 0,20 kWh/l av aktiva fasta substansen.
4. Kemisk värmepump enligt krav 1, kännetecknad av att den aktiva substansen innehåller ett ämne valt bland  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiOH}$  och  $\text{SrBr}_2$ .
5. Kemisk värmepump enligt krav 1, kännetecknad av att den flyktiga vätskan utgörs av vatten.
6. Kemisk värmepump enligt krav 1, kännetecknad av att den aktiva fasta substansen föreligger i poröst tillstånd.
7. Kemisk värmepump enligt krav 1, kännetecknad av att den aktiva fasta substansen föreligger i ett poröst tillstånd med en volymsporositet av minst 15 %, företrädesvis 35 %, i förhållande den aktiva fasta substansen i helt komprimerat tillstånd eller i kristall tillstånd.
8. Förfarande för att framställa en värmekumulator innehållande ett kärl innehållande en inre yta hos en åtminstone delvis värmeladande vägg, varvid en substans, som exotermiskt absorberar och endotermiskt desorberar ett sorbat, anbringas i kärllet, kännetecknat av att substansen anbringas genom att en slurryliknande blandning av substansen med överskott av sorbatet torkas, så att åtminstone överskottet av sorbat avgår.
9. Förfarande enligt krav 8, kännetecknat av att torkningen av den slurryliknande blandningen utförs genom anbringande av blandningen i ett slutet utrymme, varifrån gas evakueras.
10. Förfarande enligt krav 8, kännetecknat av att vid torkningen av den slurryliknande blandningen utförs samtidigt en gradvis uppvärmning av den slurryliknande blandningen.
11. Förfarande enligt krav 8, kännetecknat av att vid torkningen av den slurryliknande blandningen anbringas tryckkrafter mot den slurryliknande blandningen för komprimering av denna.
12. Förfarande enligt krav 8, kännetecknat av att vid anbringande av den

46 8 4620640

Ink. t Patent- och reg.verket

1998-11-24

23

Huvudkassan Kassan

slurryliknande blandningen utförs samtidigt en vibrering av den slurryliknande blandningen.

13. Värmeackumulator innehållande ett kärl med en åtminstone delvis värmelärande vägg, vilket kärl innehåller en substans, som exotermiskt absorberar och endotermiskt desorberar ett sorbat, kännetecknad av att substansen är anbragt på den åtminstone delvis värmelärande väggen som ett skikt med i huvudsak konstant tjocklek och med en yttre yta, vilket skikt har sådan tjocklek, att sorbatet är i stånd att från den yttre ytan växelverka med alla delar av substansen.

14. Värmeackumulator enligt krav 13, kännetecknad av att skiktet har en tjocklek av högst 10 mm.

15. Värmeackumulator enligt krav 13, kännetecknad av att substansen i skiktet föreligger i poröst tillstånd.

16. Värmeackumulator enligt krav 13, kännetecknad av att substansen i skiktet föreligger i poröst tillstånd med en volymsporositet av minst 15 %, företrädesvis 35 %, i förhållande den aktiva fasta substansen i helt komprimerat tillstånd eller i kristall-tillstånd.

17. Värmeackumulator enligt krav 13, kännetecknad av att i skiktet finns väsentligen parallella slitsformade kanaler med riktning vinkelrät mot den värmelärande väggen för att medge att sorbatet intränger i kanalerna för att växelverka med substansen.

18. Värmeackumulator enligt krav 13, kännetecknad av att värmelärande tunt eller smalt material, särskilt trådformigt eller skivformigt värmelärande material, som är fäst vid den värmelärande väggen, intränger i skiktet.

19. Värmeackumulator enligt krav 18, kännetecknad av att de värmelärande tunna eller smala materialet ligger väsentligen vinkelrätt mot ytan hos den värmelärande väggen.

46 8 4620640

Ink. t. Patent- och reg.verket

1998 -11- 24

24

Huvudforsen Kassen

## SAMMANDRAG

I en kemisk värmepump används en substans, som på effektivt sätt växelverkar med en flyktig vätska såsom vatten. Substansen är vald med hänsyn tagen bl a till storleken hos dess  $\Delta T$  och dess energiinnehåll, så att värmepumpen blir lämpad för konvertering av låggradig värmeenergi såsom solenergi till kyla för luftkonditionering samt också för samtidig produktion av värme för exempelvis användning som tappvarmvatten. Värmepumpen kan också användas i en kylväska. Lämpliga substanser innehåller bariumhydroxid, lithiumhydroxid, strontiumbromid och koboltklorid. Substansen anbringas som ett skikt (23) på ytan av en värmeförmedlade vägg (21) genom att en slurryliknande blandning 10 av substansen med vätskan under vibrering anbringas på väggen mellan värmeförmedlade flänsar (25). Blandningen torkas under vakuum och uppvärms och komprimeras samtidigt genom att en yttre presskraft påläggs. Detta ger ett fast, väl vidhäftande skikt av substansen med hög porositet, som tål ett stort antal cykler utan försämring av skiktets inre struktur och dess vidhäftning mot den värmeförmedlade väggen och flänsarna.

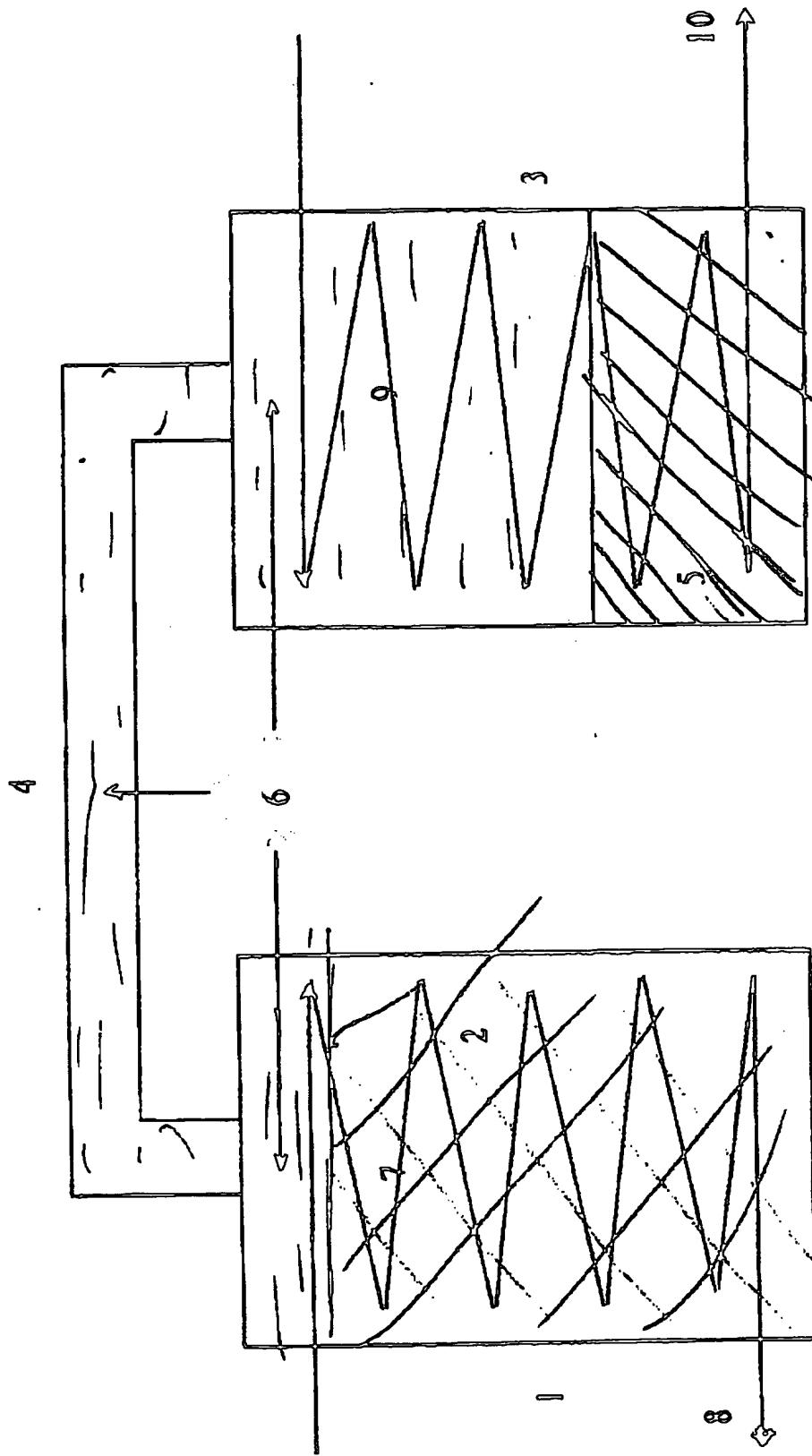
15 (Fig. 2a)

Ink &amp; Patent- och reg.verket

1998-11-24

Huvudkassan Kassan

Fig 1 Känd teknik



46 8 4620640

Inl. t. Patent- och reg.verket

1998-11-24

Huvudforsen Kassan

Fig.2a

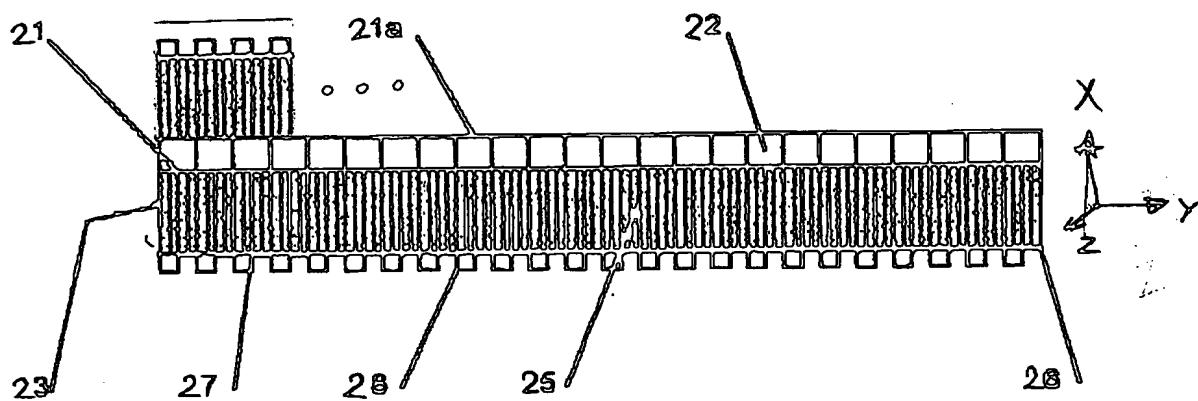
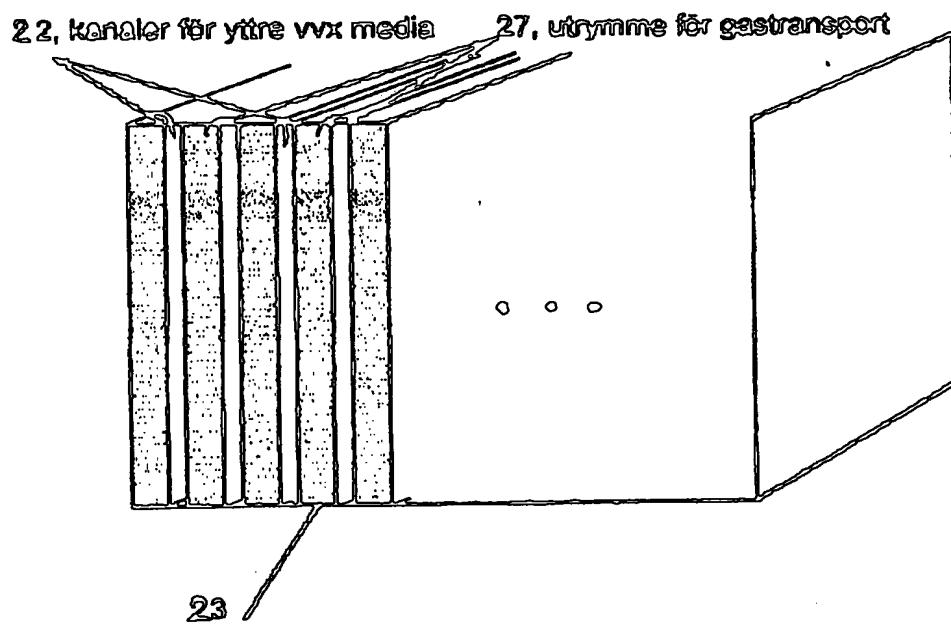


Fig.2b

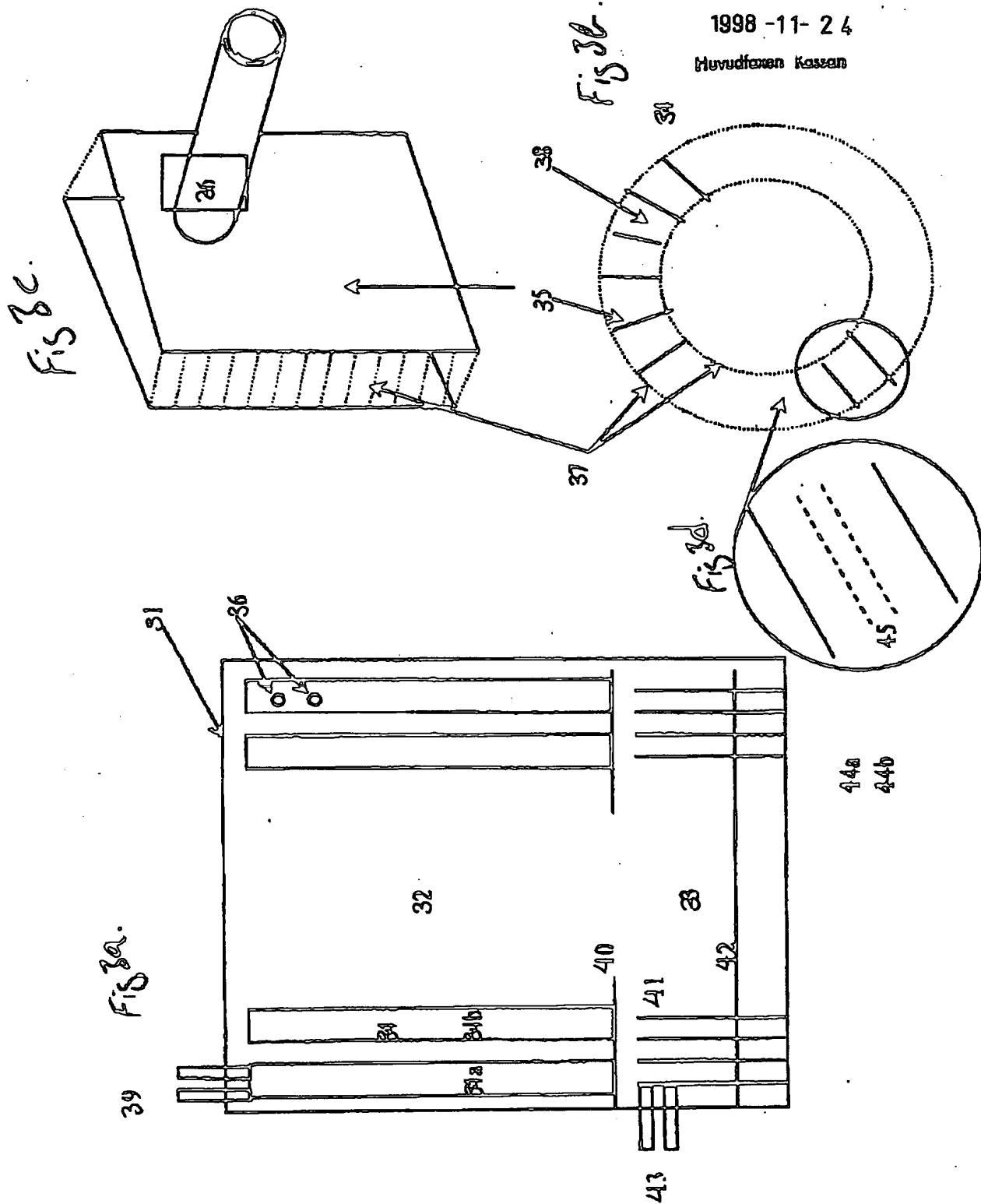


46 8 4620640

Ink. t. Patent- och reg.verket

1998-11-24

## Huvudfoxen Kassan



46 8 4620640

Int. &amp; Patent- och reg.verket

1998-11-24

Huvudforsen Kassan

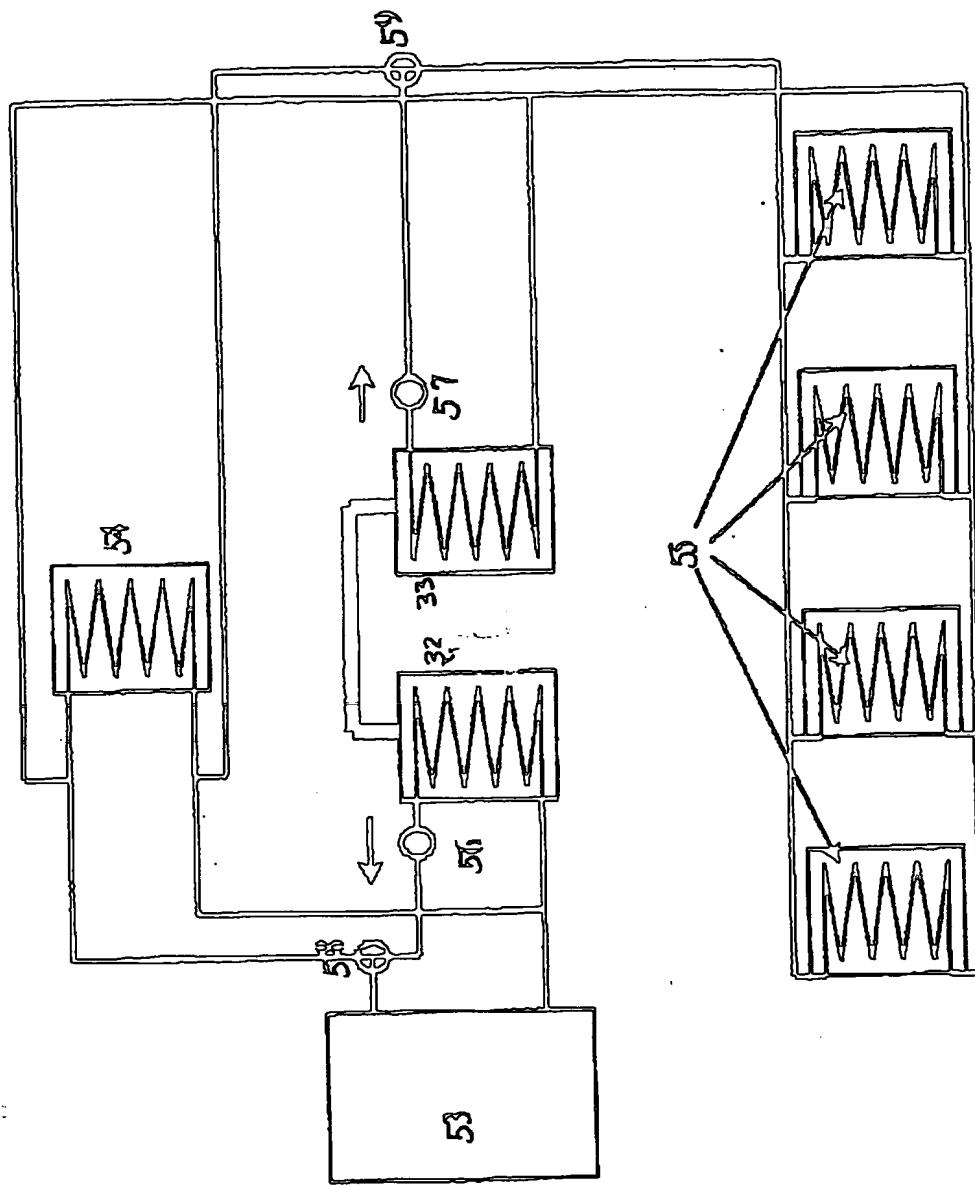


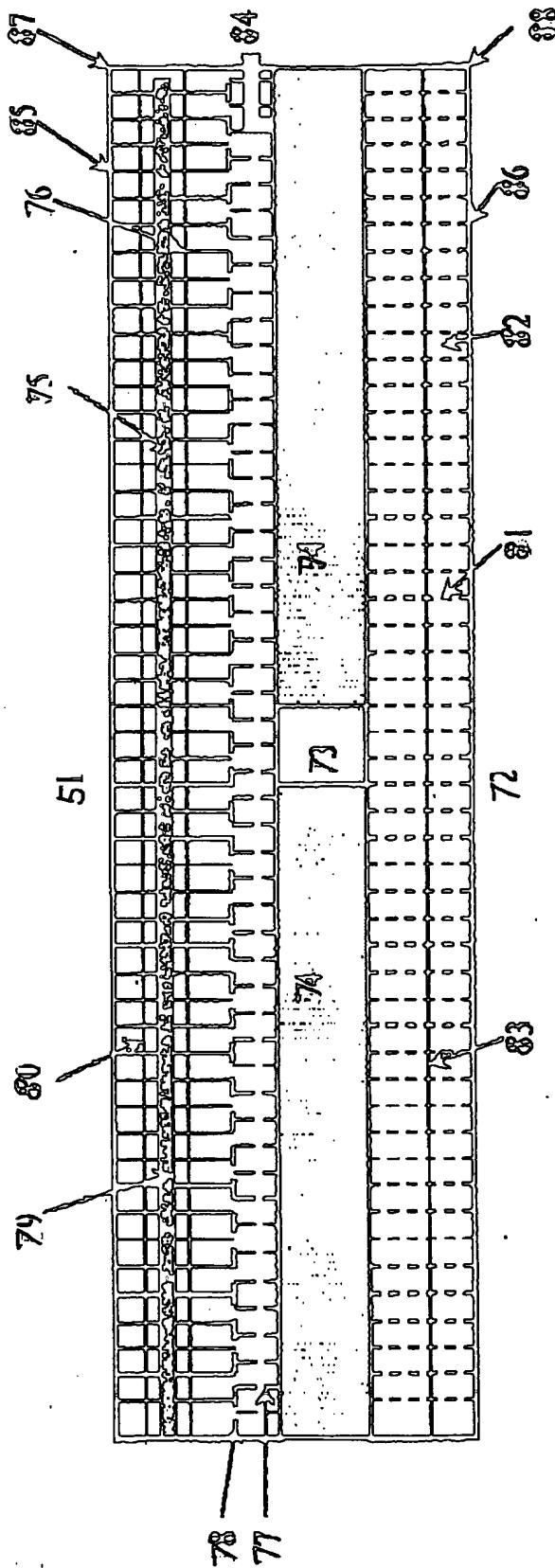
Fig. 4

46 8 4620640

Ink. t. Patent- och reg.verket

1998-11-24

## Huvudfoten Kassan



46 8 4620640

Int. &amp; Patent- och reg.verket

1998-11-24

Huvudforsen Kassan

Fig. 6

Tryck  
mmHg